

Zum elektronischen Grundzustand des Kupfercorrols**

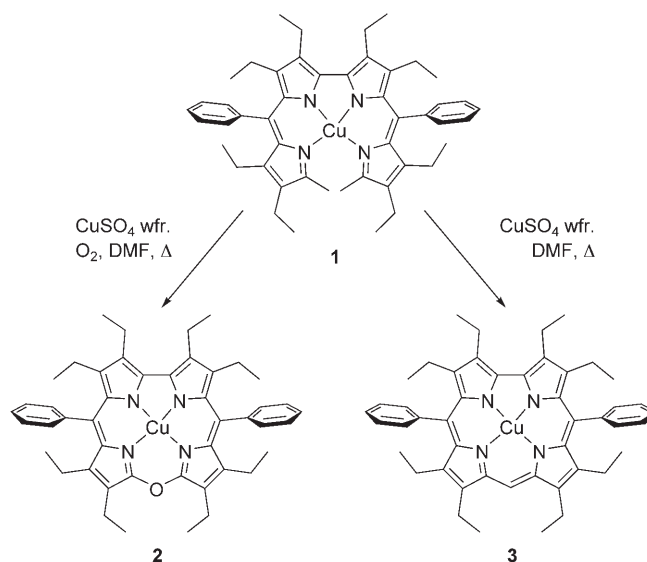
Martin Bröring,* Frédérique Brégier, Esther Cónsul Tejero, Christian Hell und Max C. Holthausen*

Die Oxidationsstufen der Metallzentren in Corrolkomplexen sind derzeit ein intensiv diskutiertes Thema.^[1–4] Für Cu-, Fe-, Cr-, Co- und Mn-Corrole wurde das Vorliegen hochvalenter Metallionen beschrieben, und die Vermutung, dass der Corroligand in diesen Komplexen einen „nicht-unschuldigen“ Charakter hat, führte zu zahlreichen Untersuchungen auf diesem Gebiet. Zur Diskussion von Metalloporphyrinen werden üblicherweise Metalloporphyrine als Referenzverbindungen herangezogen, wenngleich die Größen der N₄-Kavitäten von Corrol und Porphyrin und damit auch die Stärke der Metall-Ligand-Wechselwirkungen deutlich voneinander verschieden sind. Ein besserer Referenzligand wäre ein aromatisches Porphyrinoid mit dem kontrahierten N₄-Kern der Corrole und der zweifach negativen Ladung der Porphyrine. Wir haben nun 10-Oxacorrol als ein solches ideales Referenzsystem identifiziert und beschreiben im Folgenden eine vergleichende Studie an isostrukturellen Kupferkomplexen mit 10-Oxacorrol- und Corroliganden, in denen das Metallion in unterschiedlichen formalen, jedoch gleichen physikalischen Oxidationsstufen vorliegt.^[5]

Kupfercorrole sind einfache porphyrinoide Metallkomplexe mit einem diamagnetischen Grundzustand. Anhand von röntgenkristallographischen (kurze Cu-N-Abstände) sowie UV/Vis- (porphyrinoider Spektrentyp) und ¹H-NMR-spektroskopischen Daten (Tiefeldverschiebung der Aren-Signale bei tiefer Temperatur) ist dem zentralen Kupferion in Kupfercorrolen die Oxidationsstufe +3 zugeordnet worden.^[1] Die Befunde konnten in der Folge mehrfach und für eine Reihe ähnlicher Kupfercorrole bestätigt werden.^[2] Durch DFT-Rechnungen sowie elektrochemische und Raman-spektroskopische Untersuchungen wurde zudem die Interpretation von Kupfercorrolen als typische Low-Spin-Cu^{III}-

Komplexe mit einem niedrig liegenden Triplett-Anregungszustand weiter untermauert.^[3]

In unseren Studien über oxidative Makrocyclisierungen von offenkettigen tetrapyrrolischen 2,2'-Bidipyrrienen konnten wir beobachten, dass **1**^[6] durch Einwirken von wasserfreiem Kupfer(II)-sulfat selektiv in die Produkte **2** oder **3** überführt wird, je nach den weiteren Reaktionsbedingungen (Schema 1). Erwärmt man **1** mit 10 Äquivalenten Kupfer(II)-sulfat in trockenem sauerstofffreiem DMF, so wird **3** als einziges nichtpolymeres Produkt in einer Ausbeute von 65 %



Scheme 1. Synthese des Kupfer-10-oxacorrols **2** und des Kupfercorrols **3** aus dem 2,2'-Bidipyrren-Komplex **1**.

gewonnen. Wird hingegen Sauerstoff durch die Lösung geleitet, so bildet sich unter sonst gleichen Bedingungen **2** in 6 % Ausbeute. Beide Produkte kristallisieren isotyp in Form dunkelvioletter Würfel, können aber leicht anhand der intensiv grünen (**2**) oder roten Farbe (**3**) ihrer Lösungen unterschieden werden. Der bemerkenswerte Verlust von zwei bzw. einer Methylgruppe, der bei der Bildung von **2** und **3** auftritt, ist bislang nicht vollständig verstanden. Ähnliche Reaktionen konnten allerdings schon in einem früheren Fall beobachtet werden^[7] und sind, ausgehend von offenkettigen Biladien-Vorstufen, auch bei Porphyrinsynthesen bestens bekannt.^[8]

Der porphyrinoide, makrocyclische Charakter von **2** und **3** lässt sich in den optischen Spektren erkennen (siehe Hintergrundinformationen), die starke Soret-Absorptionen um 400 nm neben schwächeren Banden zwischen 500 und 650 nm

[*] Prof. Dr. M. Bröring, F. Brégier, E. Cónsul Tejero, C. Hell
Fachbereich Chemie
Philipps-Universität Marburg
Hans-Meerwein-Straße, 35043 Marburg (Deutschland)
Fax: (+49) 6421-282-5653
E-Mail: Martin.Broering@chemie.uni-marburg.de

Prof. Dr. M. C. Holthausen
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main
Max-von-Laue-Straße 7, 60438 Frankfurt am Main (Deutschland)
Fax: (+49) 697-982-9260
E-Mail: Max.Holthausen@chemie.uni-frankfurt.de

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Unterstützung und dem CSC Frankfurt für die Rechenzeit.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

zeigen. Der Vergleich dieser Spektren mit Literaturdaten^[1,9] sowie eine massenspektrometrische Untersuchung bestätigen, dass es sich bei den Produkten der oxidativen Makrocyclisierungen tatsächlich um die 10-Oxacorrol- und Corrolkomplexe **2** und **3** handelt. Zudem zeigt **2** das für ein porphyrinoides Kupfer(II)-System erwartete EPR-Spektrum,^[10] während für **3** kein Signal gefunden wird. Das ¹H-NMR-Spektrum von **3** bringt eine starke Temperaturabhängigkeit des *meso*-H-Signals zum Vorschein und deutet mit dieser für Kupfercorrole charakteristischen Eigenart auf das Vorliegen eines thermisch erreichbaren angeregten Triplettzustands hin. Die Analyse der temperaturabhängigen NMR-Messungen^[1] ergab, dass dieses Triplett um $(24.1 \pm 2.5) \text{ kJ mol}^{-1}$ über dem Singulett-Grundzustand liegt. Dieser Wert ist in bester Übereinstimmung mit den Literaturdaten für ähnliche Verbindungen^[1-3] und legt im Verein mit den oben angeführten Daten nahe, dass **3** als ein typisches Kupfercorrol angesehen werden muss.

Während alle spektroskopischen Daten für **2** und **3** perfekt zu den in der Literatur angegebenen Oxidationsstufen passen – d.h. Vorliegen von Cu^{III} in Kupfercorrolen und von Cu^{II} in Kupfer-10-oxacorrolen –, lassen die Röntgenstrukturanalysen von **2** und **3** erhebliche Zweifel an einer solchen Zuordnung aufkommen (Abbildungen 1 und 2). Beide Verbindungen kristallisieren isostrukturell in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit $Z=4$ und mit nahezu identischen Elementarzellen.^[11] Die Metrik der beiden CuN₄-Fragmente ist bei beiden Verbindungen ebenfalls sehr ähnlich, was klar dagegen spricht, den zentralen Kupferatomen in **2** und **3** unterschiedliche Oxidationsstufen zuzuweisen. Tatsächlich werden für das vorgebliche Kupfer(II)-Ion in **2** nur geringfügig kürzere Cu-N-Bindungen gefunden (1.884(2)–1.896(2) Å) als für das vermeintliche Kupfer(III)-Ion in **3** (1.883(5)–1.907(5) Å). Weiterhin lässt sich auf der Basis der Literaturzuordnungen

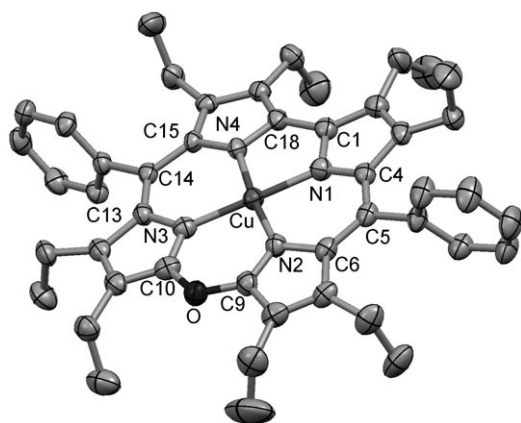


Abbildung 1. Molekülstruktur von **2** im Kristall. Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Cu-N1 1.884(2), Cu-N2 1.895(3), Cu-N3 1.896(2), Cu-N4 1.885(3), C1-C18 1.479(5), C4-C5 1.414(4), C5-C6 1.407(4), C9-O 1.356(4), O-C10 1.360(4), C13-C14 1.411(4), C14-C15 1.420(4); N1-Cu-N2 91.23(11), N1-Cu-N4 83.07(11), N2-Cu-N3 94.19(11), N3-Cu-N4 91.59(11), N1-Cu-N3 173.14(11), N2-Cu-N4 174.15(11), C4-C5-C6 125.5(3), C9-O-C10 125.2(3), C13-C14-C15 126.1(3), N1-C1-C18-N4 8.3(4). Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden der Übersicht halber nicht dargestellt.

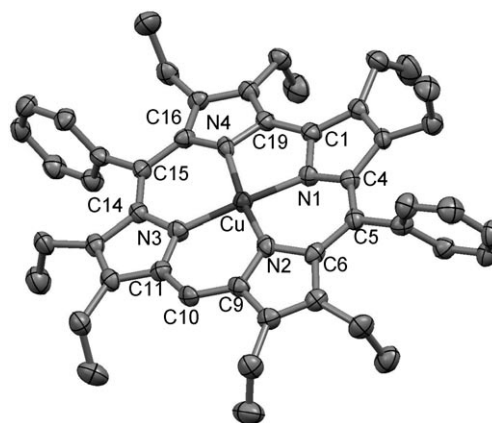


Abbildung 2. Molekülstruktur von **3** im Kristall. Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Cu-N1 1.904(5), Cu-N2 1.892(5), Cu-N3 1.907(5), Cu-N4 1.883(5), C1-C19 1.447(9), C4-C5 1.390(10), C5-C6 1.430(10), C9-C10 1.398(10), C10-C11 1.388(9), C14-C15 1.420(10), C15-C16 1.410(10); N1-Cu-N2 90.4(2), N1-Cu-N4 82.7(2), N2-Cu-N3 98.2(2), N3-Cu-N4 90.8(2), N1-Cu-N3 165.9(2), N2-Cu-N4 167.2(2), C4-C5-C6 123.3(6), C9-C10-C11 126.7(7), C14-C15-C16 124.8(6) and N1-C1-C19-N4 18.7(8). Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden der Übersicht halber nicht dargestellt.

nicht erklären, weshalb das Corrol-Rückgrat gegenüber dem des Oxacorrols eine verstärkte Satteldeformation aufweist, die wir durch den Winkel zwischen den mittleren Ebenen gegenüberliegender C₄N-Ringe von 10.2(4)° und 17.2(4)° für **3** bzw. 2.78(19)° und 11.68(18)° für **2** charakterisieren. Vielmehr deutet diese molekulare Besonderheit von **3** auf eine zusätzliche attraktive Wechselwirkung zwischen dem Kupferatom und dem π -System des Liganden hin.

Die Satteldeformation von **3** ist keine Ausnahmeseiung, sondern tatsächlich ein typisches Merkmal, das bei allen bislang kristallographisch untersuchten Kupfercorrolen auftritt.^[1,2] Alle bisherigen Interpretationen und viele frühere Berechnungen basierten jedoch auf der Annahme, dass Kupfercorrole planare Spezies sind. Angesichts des kristallographischen Nachweises, dass Kupfercorrole nicht planar sind, und der Tatsache, dass die Cu-N-Bindungslänge nicht notwendigerweise die Oxidationsstufe des zentralen Kupferatoms reflektiert, haben wir Singulett- und Triplettzustände von **3** mit quantenchemischen Methoden näher untersucht.^[12]

An dem realistischen Modell **3'** (erhalten aus **3** durch Austausch der Ethyl- gegen Methylsubstituenten) wurden DFT-Rechnungen durchgeführt und für zwei Singulett- (offenschalige und symmetriegebrochene Wellenfunktion) sowie einen Triplettzustand optimierte Geometrien berechnet. Die Ergebnisse zeigen eine deutliche Bevorzugung von Satteldeformationen für beide Singulettzustände, d.h. sowohl für ein Kupfer(III)-corrol wie auch für ein antiferromagnetisch gekoppeltes Kupfer(II)-corrol (Tabelle 1). Demgegenüber wird für den Triplettzustand, der als ferromagnetisch gekoppeltes Kupfer(II)-corrol anzusehen ist, eine nahezu planare Minimumstruktur ermittelt. Abbildung 3 verdeutlicht diesen Befund anhand von Spindichtedarstellungen. Die berechneten Geometrien des Triplett- und des offenschaligen Singulettzustands führen somit zu Symmetriekorrelationen zwi-

Tabelle 1: Vergleich von DFT- und XRD-Ergebnissen für **3**.

	Singulett Cu ^{III} [a]	Singulett Cu ^{II} [a] (BS)	Triplett Cu ^{II} [a]	XRD
Sattel [°] ^[b]	29.2	25.4	1.0	13.7
Cu-N [Å] ^[c]	1.919	1.932	1.931	1.898
ΔG^{298} [kJ mol ⁻¹]	20	0	8	–

[a] DFT-Daten. [b] Mittelwert der Winkel zwischen den mittleren Ebenen gegenüberliegender C₄N-Ringe. [c] Mittelwert, siehe Lit. [17].

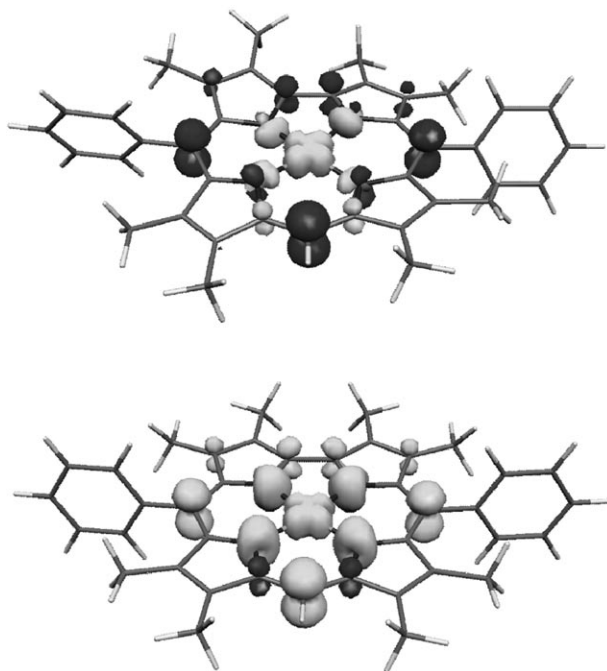


Abbildung 3. Spindichtedarstellungen von **3'** mit sattelförmigem symmetriebrochenem Singulettzustand (oben) und planarem Triplettzustand (unten). Die Darstellung verdeutlicht die antiferromagnetische gegenüber der ferromagnetischen Austauschwechselwirkung zwischen den Kupfer- und den Ligandradikalen (Isopyknen bei 0.005 au, Darstellung mit dem Programm Molekel;^[15] α -Spindichte hell, β -Spindichte dunkel).

schen den wechselwirkenden π -Orbitalen des Liganden und den σ -Orbitalen des Kupfers, die mit dem Kahnschen Konzept orthogonaler magnetischer Orbitale konform sind.^[13] Die Beschreibung eines planaren Triplett- und eines nicht-planaren Singulettzustands ist nicht neu, sondern wurde in völliger Übereinstimmung mit der hier vorliegenden Argumentation bereits früher verwendet, um unterschiedliche elektronische Grundzustände von Kupferporphyrin-Radi-kalkationen zu erklären.^[14]

Wie Ghosh und Mitarbeiter bereits in einer früheren Arbeit diskutierten,^[3b] ermöglicht die Satteldeformation des Corroliganden in den Singulettzuständen anziehende σ - π -Wechselwirkungen zwischen dem Cu($3d_{x^2-y^2}$)- σ -Orbital und einem π -Orbital des Corrols vom b_1 -Typ.^[16] Diese Wechselwirkungen lassen sich in den Grenzfällen als eine zusätzliche dative Zweielektronenbindung zum Lewis-sauren Cu^{III}-Ion oder als starke antiferromagnetische Austauschkopplung eines Elektrons in einem einfach besetzten π -Orbital des Liganden mit einem ungepaarten d-Elektron eines Cu^{II}-Ions

beschreiben. Die Rechnungen deuten darauf hin, dass ein kontinuierlicher Übergang zwischen diesen Beschreibungen existiert, der nur vom Grad der molekularen Verzerrung abhängt.

Zusammenfassend zeigt ein genauer Vergleich des Kupfercorrols **3** mit dem isostrukturellen Kupfer-10-oxacorrol **2**, dass die Interpretation von Kupfercorrolen als typische Cu^{III}-Spezies unbefriedigend ist. Tatsächlich kann durch DFT- und XRD-Studien an **2** und **3** nachgewiesen werden, dass das Kupferion in diesen Komplexen eher als Cu^{II} zu beschreiben ist. Generell haben wir nachgewiesen, dass 10-Oxacorrol ein deutlich verbessertes Referenzsystem für Corrole ist, um die elektronischen Strukturen von porphyrinoiden Übergangsmetallkomplexen zu untersuchen.

Eingegangen am 8. September 2006

Online veröffentlicht am 28. November 2006

Stichwörter: Dichtefunktionalrechnungen · Elektronenstruktur · Kupfer · Porphyrinoide · Röntgenstrukturanalyse

- [1] S. Will, J. Lex, E. Vogel, H. Schmickler, J.-P. Gisselbrecht, C. Hauptmann, M. Bernard, M. Gross, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 367–371; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 357–361.
- [2] a) C. Brückner, R. P. Briñas, J. A. Krause-Bauer, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4495–4497; b) I. Luobeznova, L. Simkhovich, I. Goldberg, Z. Gross, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1724–1732; c) R. Guillard, C. P. Gros, J.-M. Barbe, E. Espinosa, F. Jérôme, A. Tabard, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7441–7455.
- [3] a) A. Ghosh, T. Wondimagegn, A. B. J. Parusel, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5100–5104; b) I. H. Wasbotten, T. Wondimagegn, A. Ghosh, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8104–8116; c) E. Steene, A. Dey, A. Ghosh, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 16300–16309.
- [4] a) Y. Murakami, A. Matsuda, S. Yamada, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 855–861; b) E. Vogel, S. Will, A. Schulze-Tilling, L. Neumann, J. Lex, E. Bill, A. X. Trautwein, K. Wieghardt, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 771–775; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 731–735; c) E. Van Caemelbecke, S. Will, M. Autret, V. A. Adamian, J. Lex, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, E. Vogel, K. M. Kadish, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 184–192; d) S. Cai, F. A. Walker, S. Licoccia, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3466–3478; e) E. Steene, T. Wondimagegn, A. Ghosh, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 11406–11413; f) Z. Gross, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2001**, *6*, 733–738; g) L. Simkhovich, A. Mahammed, I. Goldberg, Z. Gross, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 1041–1055; h) L. Simkhovich, I. Goldberg, Z. Gross, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5433–5439; i) E. Tangen, A. Ghosh, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8117–8121; j) E. Steene, T. Wondimagegn, A. Ghosh, *J. Inorg. Biochem.* **2002**, *88*, 113–118; k) O. Zakhariyeva, V. Schünemann, M. Gerdan, S. Licoccia, S. Cai, F. A. Walker, A. X. Trautwein, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6636–6648; l) G. Golubkov, Z. Gross, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4645–4648; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4507–4510; m) L. Simkhovich, Z. Gross, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6136–6138; n) S. Nardis, R. Paolesse, S. Licoccia, F. R. Fronczek, M. G. H. Vicente, T. K. Shokhireva, S. Cai, F. A. Walker, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7030–7046; o) G. Golubkov, Z. Gross, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3258–3259; p) N. Y. Edwards, R. A. Eikey, M. I. Loring, M. M. Abu-Omar, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3700–3708; q) R. Zhang, D. N. Harischandra, M. Newcomb, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 5713–5720; r) D. N. Harischandra, R. Zhang, M. Newcomb, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13776–13777; s) Z.

- Gross, H. B. Gray, *Comments Inorg. Chem.* **2006**, 27, 61–72; t) I. Wasbotten, A. Ghosh, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 4910–4913.
- [5] A. L. Balch, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 5201–5209.
- [6] M. Bröring, *Synthesis* **2000**, 1291–1294.
- [7] M. Bröring, C. Hell, *Chem. Commun.* **2001**, 2336–2337.
- [8] K. M. Smith in *The Porphyrin Handbook*, Bd. 1 (Hrsg.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Academic Press, San Diego, **2000**, S. 119–148.
- [9] A. W. Johnson, I. T. Kay, R. Rodrigo, *J. Chem. Soc.* **1963**, 2336–2342.
- [10] a) E. M. Roberts, W. S. Koski, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 3006–3010; b) F. A. Walker in *The Porphyrin Handbook*, Bd. 5 (Hrsg.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Academic Press, San Diego, **2000**, S. 167.
- [11] Kristalldaten für **2** ($C_{46}H_{50}CuN_4O$): $M_r = 738.44 \text{ g mol}^{-1}$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 20.086(2)$, $b = 7.9156(5)$, $c = 25.756(3) \text{ \AA}$, $\beta = 111.222(14)^\circ$, $V = 3817.3(7) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho = 1.285 \text{ g cm}^{-3}$, $R_1 = 0.0483$, $wR_2 = 0.1152$ (für 7510 Reflexe, $I_o > 2\sigma(I_o)$). Kristalldaten für **3** ($C_{47}H_{51}CuN_4$): $M_r = 735.46 \text{ g mol}^{-1}$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 19.7401(15)$, $b = 7.9414(6)$, $c = 25.980(2) \text{ \AA}$, $\beta = 111.021(9)^\circ$, $V = 3801.7(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho = 1.285 \text{ g cm}^{-3}$, $R_1 = 0.0776$, $wR_2 = 0.1815$ (für 7211 Reflexe, $I_o > 2\sigma(I_o)$). Die Datensammlung erfolgte bei 193 K (Diffraktometer STOE IPDS mit $MoK\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Die Strukturen wurden mit der Patterson-Methode (**2**) oder durch direkte Methoden (**3**) gelöst und durch die Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert (SHELX97). CCDC-619506 (**2**) und 619507 (**3**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [12] Dichtefunktionalrechnungen wurden mit dem in Gaussian03 (Gaussian03, Rev. C.02, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, **2004**) implementierten B3LYP-Funktional durchgeführt. a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648–5652; b) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098–3100; c) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785–789; d) P. J. Stephens, J. F. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 11 623–11 627. Für sämtliche Atome wurde der TZVP-Allelektronenbasissatz verwendet; e) A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 5829–5835.
- [13] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, Weinheim, **1993**.
- [14] a) H. Song, C. A. Reed, W. R. Scheidt, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 6865–6866, zit. Lit.; b) M. W. Renner, K. M. Barkigia, Y. Zhang, C. J. Medforth, K. M. Smith, J. Fajer, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 8582–8592.
- [15] a) P. Flükiger, H. P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, *Molekel* 4.2, Manno, Schweiz **2000–2002**; b) S. Portmann, H. P. Lüthi, *Chimia* **2000**, 54, 766–770.
- [16] Wir verwenden die für Metalloporphyrine übliche C_{2v} -Notation, siehe Lit. [3a]. Da nur planare Metalloporphyrine b_1 -symmetrische π -Orbitale aufweisen können, verwenden wir hier den Begriff „ b_1 -Typ“ für entsprechende Orbitale nichtplanarer Porphyrine.
- [17] Eine Überschätzung von M-N-Bindungslängen um 0.02–0.03 Å ist für gebräuchliche Funktionale typisch: W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.